

539, f89

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/056900 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 12/42**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014454
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2003 (18.12.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 61 804.6 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): AMI - AGROLINZ MELAMINE INTERNATIONAL GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): PFEIFFER, Steffen [DE/AT]; Beutlerweg 55, A-4030 Linz (AT). RÄTZSCH, Manfred [DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4073 Wilhering (AT). BUCKA, Hartmut [DE/AT]; Eggendorf 125, A-4622 Eggendorf (AT). TAPPEINER, Günter [IT/IT]; Via delle Palme No. 3, I-20025 Lenano (MI) (IT).
- (74) Anwalt: GROSS, Felix; Maikowski & Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DIRECT SYNTHESIS METHOD FOR THE PRODUCTION OF ETHERIFIED MELAMINE RESIN CONDEN-SATES, MELAMINE RESIN CONDENSATES, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: DIREKTSYNTHESEVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERETHERTEN MELAMINHARZKON-DENSATEN, MELAMINHARZKONDENSATE UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a direct synthesis method for producing etherified melamine resin condensates having average molar masses of 500 to 50,000. Said method is characterized by the fact that a) an etherified melamine resin precondensate is produced in an alcoholic solution in a first reaction step; b) the etherified melamine resin precondensate is concentrated in an alcoholic solution in at least one condensation step, C₄ to C₁₈ alcohols, diols of type HO-R-OH, and/or tetravalent alcohols that are based on erythritol being added to the melamine resin precondensate during and/or following the concentration process; c) the concentrated melamine resin precondensate is reacted by means of a mixer, especially a kneader, in a second reaction step. The inventive method allows melamine resin condensates having average molar masses of 500 to 50,000 to be produced, said melamine resin condensates being free of hydroxymethyleneamino groups that are bonded to the triazine rings and -NH-CH₂-O-CH₂-NH- groups which link the triazine rings.

A1

WO 2004/056900

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten Melaminharzkonden-saten mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000, dadurch gekennzeichnet, dass a) im ersten Reaktionsschritt ein verethertes Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung hergestellt wird, b) das veretherte Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor, während und/oder nach dem Aufkonzentrieren C₄ -C₁₈ -Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden, c) in einem zweiten Reaktionsschritt das aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat mit einem Mischer, insbesondere einem Kneter umgesetzt wird. Damit können Melaminharzkondensate mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000 herge-stellt werden, wobei die Melaminharzkondensate frei von an den Triazinringen gebundenen Hydroxymethyleneaminogruppen und die Triazinringe verknüpfenden -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind.

Beschreibung

Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten, Melaminharzkondensate und deren

5 Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Direktsyntheseeverfahren für veretherte Melaminharzkondensate nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, eine Verwendung der Melaminharzkondensate nach 10 Anspruch 23 und Melaminharzkondensate nach Anspruch 24.

Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten sind bekannt.

Nach DE-OS 25 16 349 und der US-A 4,425,466 lassen sich 15 veretherte Methylolaminotriazine durch Umsetzung von Aminotriazinen mit Formaldehyd und Alkoholen in Gegenwart von starken organischen Säuren bei 80 bis 130°C herstellen. Der Einsatz von Ionenaustauschern bei der Direktherstellung veretherter Formaldehydharze wird in der BE-A 623 888 20 beschrieben. Der Nachteil bei diesen bekannten Verfahren besteht darin, dass sich nach diesen Verfahren keine höherkondensierten Melaminharzether herstellen lassen und die gebildeten Melaminharzether noch an die Triazinringe der Melaminharzkondensate gebundene Hydroxymethylenaminogruppen 25 und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- Gruppen enthalten, was bei der Aushärtung zur Abspaltung von Formaldehyd und Bildung von Mikrorissen in den Formstoffen und Beschichtungen führt.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Direktsyntheseeverfahren 30 zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten zu schaffen, wobei die Melaminharzkondensate mittlere Molmassen von 500 bis 50000 aufweisen und die Melaminharzkondensate frei von an den Triazinringe gebundenen Hydroxymethylenaminogruppen und die Triazinringe 35 verknüpfenden -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind.

Die Aufgabe wird durch ein Direktsyntheseverfahren gelöst,
bei dem

a) in einem ersten Reaktionsschritt ein verethertes

5 Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung hergestellt
wird,

b) das veretherete Melaminharzvorkondensat in alkoholischer
Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt
aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor,

10 während und/oder nach dem Aufkonzentrieren C₄-C₁₈ -Alkohole,
Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der
Basis von Erythrit zugesetzt werden,

c) in einem zweiten Reaktionsschritt das aufkonzentrierte
Melaminharzvorkondensat in einem Mischer, insbesondere einem
15 Kneter umgesetzt wird.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen
Verfahrens wird das veretherete Melaminharzkondensat nach dem
zweiten Reaktionsschritt ausgetragen und granuliert.

20

Mit Vorteil wird im ersten Reaktionsschritt Methanol als
Alkohol verwendet. Es gibt vorteilhafterweise zwei
Möglichkeiten, die Methylolierung und die Veretherung
durchzuführen.

25

Einmal werden die Methylolierung und die Veretherung
hintereinander ausgeführt, zum anderen werden die
Methylolierung und die Veretherung gleichzeitig ausgeführt.

30 Bei der ersten Möglichkeit wird z.B. das Melamin durch Zugabe
einer Formaldehydkomponente, wie beispielsweise Formaldehyd
oder eine Mischung aus Formaldehyd und Methanol, bei einem
· bevorzugten pH-Wert von etwa 7 bis 9 zuerst methyloliert und
das so erhaltene Methylolmelamin anschließend unter sauren

- Bedingungen mit einem Alkohol, bevorzugt Methanol, vererhert. Die Veretherung findet dabei bevorzugt bei Temperaturen zwischen 70 und 160°C, Drücken zwischen 1,3 bis 20 bar und einem bevorzugten pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 statt. Die Reaktionszeit kann zwischen wenigen Sekunden bis 1 Stunde variiert werden, typischerweise beträgt sie 5 bis 40 Minuten. Damit ist kontinuierliche und / oder diskontinuierliche Fahrweise möglich.
- Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass im ersten Reaktionsschritt die Methylolierung und die Veretherung gleichzeitig stattfinden. Der für die Veretherung eingesetzte Alkohol ist z.B. Methanol. Dabei wird z.B. durch Eintragen von Melamin in Methanol oder Mischungen aus 5 bis 95 Massen-% Methanol und 95 bis 5 Massen-% C₄-C₈-Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur zwischen 30 und 95°C eine 10 bis 60 Massen-% Melamin enthaltende Dispersion hergestellt. Nach Einstellung eines pH-Werte von 5,5 bis 6,5 wird als eine Formaldehydkomponente eine wässrige Formaldehydlösung mit einer Formaldehydkonzentration von 35 bis 55 Massen-% und / oder p-Formaldehyd zudosiert. Die Formaldehydlösung kann bis zu 15 Massen-% Methanol enthalten. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Reaktionstemperatur zwischen 70°C und 110°C, einem Druck zwischen 1,3 und 5 bar und einer Reaktionszeit von 5 bis 40 Minuten zu vererhteten Melaminvorkondensaten umgesetzt. Die so erhaltene alkoholische Lösung des vererhteten Melaminharzvorkondensates wird auf 40 bis 60 °C abgekühlt.
- Vorteilhafterweise liegt das Molverhältnis Melamin / Formaldehyd zwischen 1: 2 und 1:4. Das Molverhältnis Melamin / Methanol liegt vorteilhafterweise zwischen 1:10 und 1:20. Diese Molverhältnisse gelten für beide Möglichkeiten der Durchführung des ersten Reaktionsschrittes.
- Besonders geeignete C₄-C₈-Kohlenwasserstoffe zur Dispergierung von Melamin in Mischungen aus 5 bis 95 Massen-%

Methanol und 95 bis 5 Massen-% C₄-C₈-Kohlenwasserstoffe im ersten Reaktionsschritt sind: Isobutan, Pentan, Heptan und / oder Isooctan.

- 5 Im ersten Reaktionsschritt einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 35 Massen-% Formaldehyd, 15 Massen-% Methanol und 50 Massen-% Wasser eingesetzt. Alternativ kann im ersten Reaktionsschritt auch eine Mischung aus 50 Massen-%
10 Formaldehyd und 50 Massen-% Wasser eingesetzt werden.

Als Formaldehydkomponente kann im ersten Reaktionsschritt auch Paraformaldehyd eingesetzt werden.

- 15 Die im ersten Reaktionsschritt bevorzugte Reaktionstemperatur liegt im Bereich zwischen 70°C und 160°C, besonders bevorzugt zwischen 95 bis 100°C.

Eine bevorzugte Ausführungsform des ersten Reaktionsschritts besteht darin, dass die Reaktion in Gegenwart von sauren oder
20 in Gegenwart eines Gemisches aus sauren und basischen Ionenaustauschern erfolgt. Geeignete Ionenaustauscher sind beispielsweise Ionenaustauscher auf Basis von chlormethylierten und mit Trimethylolamin aminierten Styren-Divinylbenzen-Copolymeren oder auf Basis von sulfonierte
25 Styren-Divinylbenzen-Copolymeren.

Die im ersten Reaktionsschritt erhaltene alkoholische, bevorzugt methanolische Melaminharzvorkondensat-Lösung wird anschließend mindestens einem Verdampfungsschritt unterzogen und dabei aufkonzentriert.

- 30 Bevorzugt werden zwei Verdampfungsschritte durchgeführt. Beispielsweise wird das veretherzte Melaminharzvorkondensat nach Einstellung eines pH-Wertes von weniger als 10 in einer ersten Verdampferstufe zur Abtrennung des Wasser-Methanol-Gemischs bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C und bei

einem Druck zwischen 0,2 und 1 bar bis zu einem Feststoffanteil an verethertem Melaminharzvorkondensat von 65 Massen-% bis 85 Massen-% eingeengt und in einer zweiten Verdampferstufe zur Erzielung eines Feststoffanteils 5 an verethertem Melaminharzvorkondensat von 95 bis 99 Massen-% bei 60 bis 120°C und 0,1 bis 1 bar eingeengt.

Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heißt vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heißt vor dem zweiten 10 Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat C₄-C₁₈ - Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden. Dabei betragen die Molmassen der Diole bevorzugt 62 bis 20000.

Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heißt vor 15 der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heißt vor dem zweiten Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.

20 Das Verhältnis der Ethergruppen des Melaminvorkondensates / Hydroxygruppen der zugesetzten C₄-C₁₈ Alkohole und/oder Diole kann z.B. zwischen 1:0,5 und 1:0,1 liegen. Beispiele für geeignete C₄-C₁₈ Alkohole sind Butanol, Ethylhexylalkohol, Dodecylalkohol und Stearylalkohol.

Die zugesetzten Diole sind bevorzugt Diole, bei denen der Substituent R eine der folgenden Strukturen aufweist:

C₂-C₁₈-Alkylen,

-CH(CH₃)-CH₂-O-(C₂-C₁₂)-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

5 -CH(CH₃)-CH₂-O-(C₂-C₁₂)-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

- (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CO-)_x -(CH₂-CHR)_y -

- [CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -,

- [CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n -,

- [-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n -,

10 - [(CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₆-C₁₄)-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n -,

- [(CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₂-C₁₂)-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n -,

wobei n = 1 bis 200;

-Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

15

C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl

| |

- (C₁-C₁₈)-Alkyl-O-Si - O-[Si-]₁₋₄ -O-(C₁-C₁₈)-Alkyl -

| |

20 C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl

-Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs

- [(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r] -,

25 bei denen

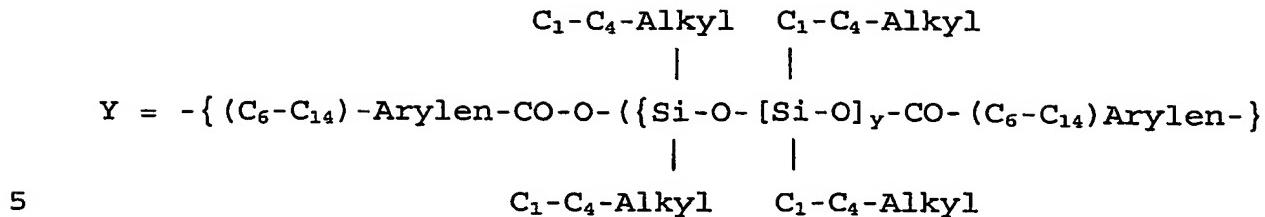
X = { (CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₆-C₁₄)-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈- }

oder

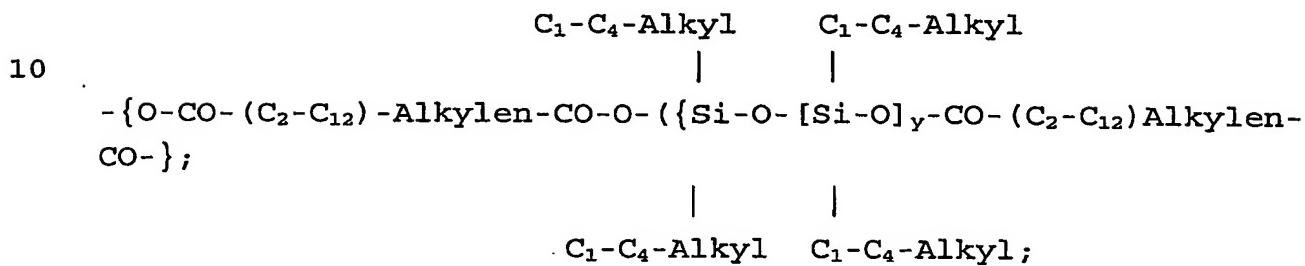
- { (CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₂-C₁₂)-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈- } ;

30

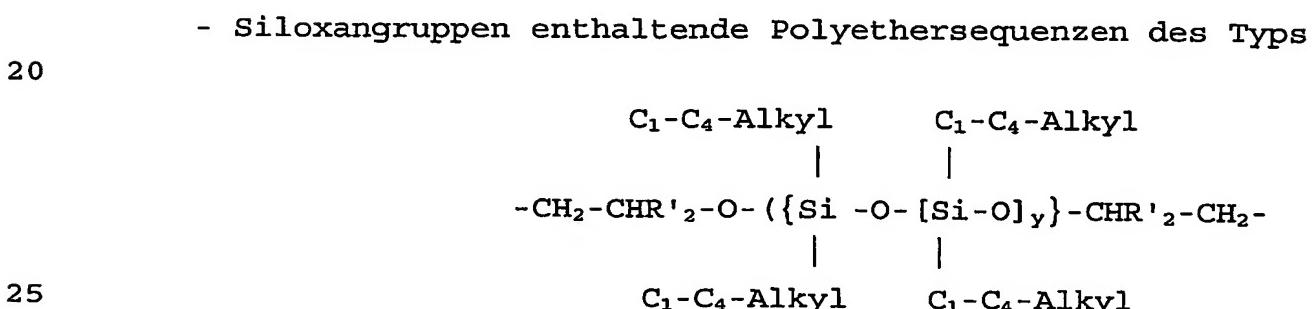
35



oder



15 wobei $r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;



25 wobei $R'_2 = H$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

30 - Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-($C_2\text{-C}_4$) alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

35 - Phenolethersequenzen auf Basis zweiseitiger Phenole und $C_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

- ($C_2\text{-C}_8$) Alkylen-O- ($C_6\text{-C}_{18}$) Arylen-O- ($C_2\text{-C}_8$) Alkylen-Sequenzen; bedeuten.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₁-OH, wobei R₁ = C₂-C₁₈-Alkylen bedeuten, sind Ethylenglykol, Butandiol, Oktandiol, Dodekandiol und Oktadekandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₂-OH, wobei

- 5 R₂ = -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n- und n = 1-200 ist, sind Polyethylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₃-OH, wobei

R₃ = -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n- und n = 1-200 ist, sind Polypropylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

- 10 Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei

R₄ = -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n- und n = 1-200 ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₅-OH, wobei

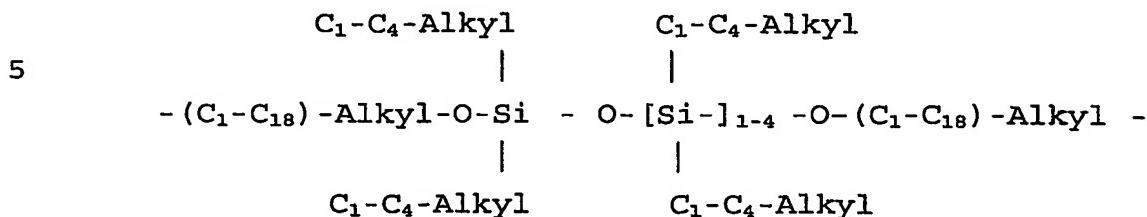
- 15 R₅ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₆-C₁₄)-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n- und n = 1-200 ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₆-OH, wobei

- 20 R₆ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₂-C₁₂)-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n und n = 1-200 ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₇-OH, wobei

R₇ = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



bedeuteten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoctyl)tetraethylsiloxan.

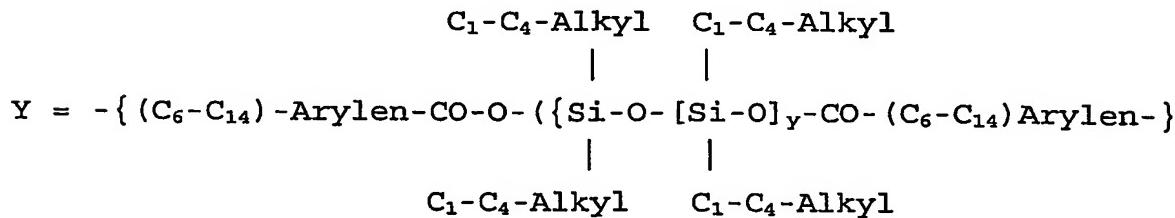
Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diole vom Typ HO-R₈-OH, wobei

R₈ = $-(\text{X})_r\text{-O-CO-}(\text{Y})_s\text{-CO-O-}(\text{X})_r-$,
bei denen

X = { (CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₆-C₁₄)-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈- }
oder

- { (CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₂-C₁₂)-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈- };

20

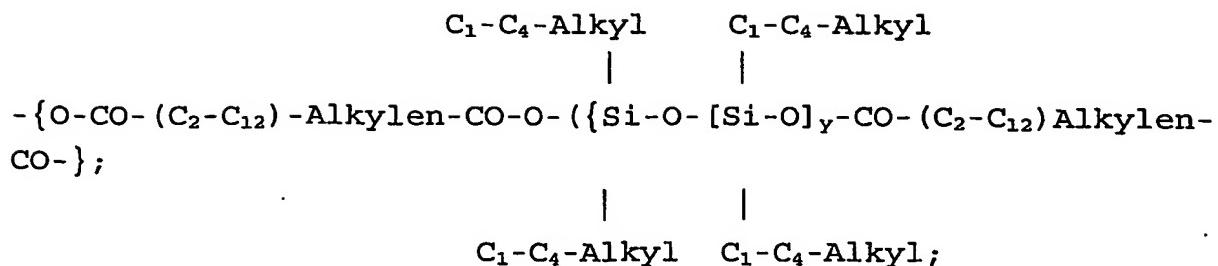


oder

30

35

10

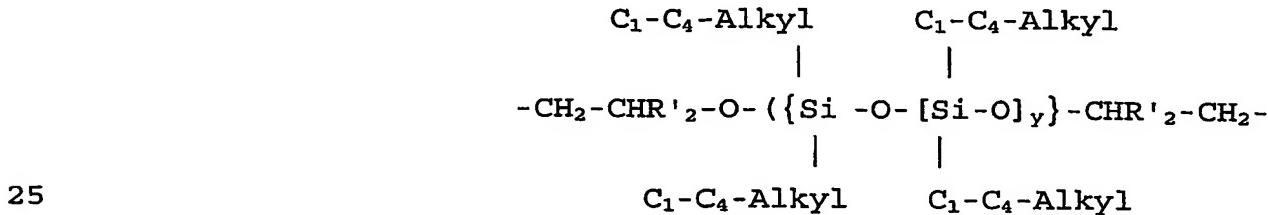


5

wobei $r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten,
 sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis
 10 aromatischer $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylen-dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure
 oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatische $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -
 Alkylendifcarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder
 Pimelinsäure. Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol,
 Neopentylglykol oder Hexandiol und Siloxanen wie
 15 Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole
 $\text{HO-R}_9\text{-OH}$, bei denen R_9 Polyethersequenzen des Typs

20



25

wobei $\text{R}'_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten; sind
 Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie
 Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan und
 30 Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des
 Melamins vom Typ

$2\text{-Amino-4,6-bis(hydroxy-(C}_2\text{-C}_4\text{)-alkylenamino)-1,3,5-triazin}$

sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoletherdiole auf Basis zweiseitiger Phenole und C₂-C₈ Diolen vom Typ

- 5 Bis(hydroxy-(C₂-C₈) - Alkylen-O-) (C₆-C₁₈)-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxid-addukte an Diphenylopropan.

Neben Diolen als mehrwertige Alkohole können beim Direktsyntheseverfahren ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit oder deren Mischungen mit zweiseitigen Alkoholen eingesetzt werden.

Erfolgt der Zusatz von C₄-C₁₈-Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH vor der ersten Verdampferstufe und/oder vor der zweiten Verdampferstufe, so werden zur Homogenisierung der Komponenten vor den Verdampferstufen Mischstrecken installiert.

In einem zweiten Reaktionsschritt wird das mit Alkoholen und/oder Diolen versetzte Melaminharzvorkondensat in einem Kneter umgesetzt. Bevorzugt handelt es sich dabei um einen kontinuierlichen Kneter. Die Reaktionszeit im Kneter beträgt etwa 2 bis 12 min, die Reaktionstemperatur beträgt etwa 180 bis 250°C. Im Kneter erfolgt die Entfernung nicht umgesetzter Reaktanden unter Entgasung, das veretherte Melaminharzkondensat wird anschließend bevorzugt ausgetragen und granuliert.

Dabei ist es möglich, in den kontinuierlichen Kneter zusätzlich bis zu 75 Massen-% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere,

modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere,
Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder
Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf
die veretherten Melaminharzkondensate, Stabilisatoren, UV-
5 Absorber und/oder Hilfsstoffe zuzugeben.

Als kontinuierliche Kneter können im zweiten Reaktionsschritt Doppelschneckenextruder eingesetzt werden, die sowohl nach der Einzugszone als auch nach der Reaktionszone
10 Entgasungszonen besitzen. Solche Doppelschneckenextruder können ein Verhältnis L/D = 32-48 mit gleichläufiger Schneckenanordnung aufweisen.

Grundsätzlich sind als Kneter auch andere, sich mindestens
15 teilweise selbst reinigende, kontinuierlich arbeitende, für die Verarbeitung hochviskoser Medien geeignete Maschinen mit Vakuumentgasung verwendbar (z.B. Buss co Kneter, Einschneckenextruder, Extruder in Kaskadenanordnung, Ein- oder Zweiwellenknetmaschinen des Typs LIST ORP; CRP, 20 Discotherm etc.).

Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit einer Zahnraddpumpe in einen Schmelzefilter gefördert werden. Die Überführung der Schmelze in Granulatpartikel kann in
25 Granulatoren oder in Pastillierungsanlagen durch Dosierung der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der abgelegten Pastillen erfolgen.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die beim
30 Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind: Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle,
35 wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit,

Kanemit, Revdit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/ oder synthetische Smectite.

- 5 Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und
10 Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyester und/oder Polyamiden.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere,
15 die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacryl-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

- 20 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind C₂-C₂₀-Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₈-C₂₀-Vinylaromaten.

- 25 Beispiele für die C₂-C₂₀-Olefin-Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1,
30 Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

- Beispiele für die C₈-C₂₀-Vinylaromaten-Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Styren, α-Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.
35

Beispiele für modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis der Anhydridgruppen am Copolymeren zu Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide. die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter

dosiert werden können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6 ,
Polyamid-11 , Polyamid-12, Polyaminoamide aus
Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die
entsprechenden methoxylierten Polyamide.

5

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure,

- 10 Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol. Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglykol,
15 Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vorn Typ Polyurethane, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat,

- 20 Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocynat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglykole als Diolkomponenten mit Molmassen von 200 bis 30000 .

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

- 25 Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Direktsyntheseverfahrens besteht darin, dass die Molmasse der veretherten Melaminharzkondensate durch den Zusatz von C₄-C₁₈-Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH gezielt geregelt

- 5 werden kann. Ohne Zusatz von C₄-C₁₈-Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH erfolgt die Molmassenvergrößerung in den veretherten Melaminharzkondensaten über die darin enthaltenen Azomethingruppen unkontrolliert. Die Reglerfunktion der zugesetzten C₄-C₁₈- Alkohole und/oder Diole vom Typ HO-R-OH
10 besteht darin, dass deren Hydroxygruppen die in den veretherten Melaminharzkondensaten enthaltenen Azomethingruppen desaktivieren. Werden Diole zugesetzt, so erfolgt die Desaktivierung unter gleichzeitiger Verknüpfung von zwei Melaminharz-Clustern.

- 15 Die erfindungsgemäß hergestellten veretherten Melminharzkondensate haben mittlere Molmassen von 500 bis 50000.

- 20 Bevorzugt sind die erfindungsgemäß hergestellten veretherten Melaminharzkondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500, besonders bevorzugt von 800 bis 1500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren.

- 25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate sind bevorzugt zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen oder zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv,
30 Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern, geeignet.

Der besondere Vorteil der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000 besteht darin, dass sie auf Grund

der höheren Schmelzviskosität gegenüber üblichen Triazinderivatvorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können und Härte und

- 5 Flexibilität der daraus hergestellten Erzeugnisse in einem breiten Eigenschaftsbereich einstellbar sind.

Der Anteil an flüchtigen Spaltprodukten während der Aushärtung der nach dem Direktsyntheseeverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate während der Ausformung der 10 Schmelze zum Erzeugnis ist gegenüber üblichen Formmassen auf Basis von niedrigmolekularen Aminoplast-Vorkondensaten drastisch reduziert. Dadurch lassen sich aus den veretherten Melaminharzkondensaten bei kurzen Taktzeiten rissfreie Erzeugnisse herstellen.

- 15 Bevorzugte Einsatzgebiete der nach dem Direktsyntheseeverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen.

- 20 Die nach dem Direktsyntheseeverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate, insofern sie keine Füllstoffe oder weitere reaktive Polymere enthalten, sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C₁-C₁₀-Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 25 60 Massen-% löslich. Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw. Dispersionen der nach dem Direktsyntheseeverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate gegenüber üblichen Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viskosität und den daraus resultierenden besseren 30 Verlaufseigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht

ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder Schaumherstellung.

Mit Vorteil sind die Melaminharzkondensate frei von an die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundenen

5 Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfenden -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen.

Die Aufgabe wird auch durch Melaminharzerzeugnisse gelöst, die unter Verwendung der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate hergestellt

10 werden.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert.

Beispiel 1

In einem Röhrautoklaven wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion

15 hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6 in den Röhrautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 10 kg Formaldehyd, 2,7 kg Methanol und 16,6 kg Wasser, die auf 90°C vortemperierte ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und 20 einer Reaktionszeit von 5 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10

Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat

25 wird nach Zugabe von 21,0 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 75 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 10 Massen-% besitzt, 30 eingeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 95 Massen-% und einen Gehalt an Butanol
5 von 5 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasung nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil
10 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/
150°C, Extruderdrehzahl 150 min⁻¹. dosiert, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min, werden flüchtige Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

15 Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 800 und einen Anteil an Butoxygruppen von 4,1 Massen-%. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind
20 im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

Beispiel 2

In einem Röhrautoklav wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion
25 hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6,1 in den Röhrautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 8,6 kg Formaldehyd und 8,6 kg Wasser, die auf 92°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und
30 einer Reaktionszeit von 6 min umgesetzt. Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9,2 eingestellt und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste

veretherte Melaminharzvorkondensat wird in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 78 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einer Mischstrecke mit 0,8 kg Simulsol BPLE (Oligoethylenglykolether von Bisphenol A) gemischt, in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 98 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 2 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl 150 min⁻¹, dosiert, das Reaktionsgemisch mit 150 mbar entgast, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min werden die flüchtigen Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 10000. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

Beispiel 3

In einem Röhrautoklaven wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 5,9 in den Röhrautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 8,6 kg Formaldehyd, 3,5 kg Methanol und 9,9 kg Wasser, die auf 90°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 10 min umgesetzt.

10

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 21,0 kg Butanol in einen ersten

15 Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 82°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 76 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 8 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

20

Nachfolgend wird die hoch konzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 96 Massen-% und einen Gehalt an 25 Butanol von 4,5 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in einer Mischstrecke mit 5,0 kg Polyethylenglykol (Molmasse 800) gemischt in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 mit 30 Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl 150 min⁻¹, dosiert, das

Reaktionsgemisch mit 150 mbar entgast, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,1 min werden die flüchtigen Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

5

Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 20000 und einen Anteil an Butoxygruppen von weniger als 0,5 Massen-%. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene

- 10 Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

Beispiel 4

- In einem 10 l Röhrautoklav wird durch Eintragen von 1,0 kg
15 Melamin in 3,6 kg Methanol bei 98°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6 in den Röhrautoklav als Formaldehydkomponente 0,84 kg p-Formaldehyd dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C bis zum Erreichen einer klaren
20 Lösung bei dieser Temperatur weiter gerührt.

- Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 2,0
25 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 79 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 7 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 96 Massen-% und einen Gehalt an Butanol
5 von 3,4 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasung nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil
10 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/
150°C, Extruderdrehzahl 150 min⁻¹, dosiert. und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min werden flüchtige Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

15 Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 4200 und einen Anteil an Butoxygruppen von 3,8 Massen-%. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen
20 und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- Gruppen können im IR-Spektrum nicht nachgewiesen werden.

Beispiel 5

In einem 100 l Röhrautoklav wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 99°C eine Melamindispersion
25 hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6,1 in den Röhrautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 8,6 kg Formaldehyd und 8,6 kg Wasser, die auf 92°C vortemperiert ist; unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 90°C und
30 einer Reaktionszeit von 15 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9,0 eingestellt und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte

- 5 Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 10 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 80 Massen-% und einen Gehalt an Butanol
10 von 3,4 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einer Mischstrecke mit 2,0 kg Bis(hydroxyethyl)terephthalat gemischt, in einen zweiten
15 Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 98,5 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 1,5 Massen-% besitzt.

- 20 Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone und nach der Reaktionszone vor der Seitenstromdosiereinrichtung, Temperaturprofil
25 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl von 150 min⁻¹, dosiert, das Reaktionsgemisch mit 150 mbar entgast, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min werden die flüchtigen Anteile mit 100 mbar entgas, über die
30 Seitenstromdosiereinrichtung 4 Massen-% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 6 Massen-%, jeweils bezogen auf eingesetztes Melamin, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) in die

Schmelze dosiert, homogenisiert und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

5 Beispiel 6

Der modifizierte gefüllte Melaminharzether nach Beispiel 5 wird auf einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,07 mm fein vermahlen und zur Herstellung von Prepregs durch Bepulverung von Cellulosevliesen (120 g/m² Lenzing AG, Österreich) und
10 nachfolgender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 160°C eingesetzt. Der Harzauftrag auf die hergestellten Cellulosevliesprepregs beträgt ca. 45 Massen-%.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profiles werden drei Prepregs und ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 160°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund
20 des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 185°C erhöht und 12 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat
25 abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5.8 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,1% und eine Schlagzähigkeit von 11,8 kJ/m².

Auch wenn in den Beispielen die erste Verfahrensstufe in diskontinuierlicher Weise erfolgte, so kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in einer kontinuierlichen
5 Anlage mit einem entsprechend kontinuierlich arbeitenden Reaktor betrieben werden.

Als Verdampfer können Fallfilmverdampfer, Rotationsverdampfer oder auch andere Verdampferbauarten eingesetzt werden.

10 Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von dem erfindungsgemäßen Direktsyntheseverfahren, der Verwendung von
15 Melaminharzerzeugnissen und den Melaminharzerzeugnissen auch bei grundsätzlich anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

20

Patentansprüche

1. Direktsyntheseeverfahren zur Herstellung von veretherten
5 Melaminharzkondensaten mit mittleren Molmassen von 500 bis
50000,

dadurch gekennzeichnet, dass ..
a) im ersten Reaktionsschritt ein verethertes
Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung hergestellt
10 wird,
b) das veretherte Melaminharzvorkondensat in alkoholischer
Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt
aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor,
während und/oder nach dem Aufkonzentrieren C₄ -C₁₈ -Alkohole,
15 Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der
Basis von Erythrit zugesetzt werden,
c) in einem zweiten Reaktionsschritt das aufkonzentrierte
Melaminharzvorkondensat mit einem Mischer, insbesondere einem
Kneter umgesetzt wird.
20
2. Direktsyntheseeverfahren nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, dass das veretherte Melaminharzkondensat
nach dem zweiten Reaktionsschritt ausgetragen und granuliert
wird.
25
3. Direktsyntheseeverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, dass der Alkohol im ersten
Reaktionsschritt Methanol ist.
- 30 4. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im

ersten Reaktionsschritt die Methylolierung des Melamins mit einer anschließender Veretherung stattfindet.

5. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Verfahrensschritt Formaldehyd als Formalinlösung in variabler Konzentration und / oder Paraformaldehyd verwendet wird.
10. Direktsyntheseeverfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Methylolierung bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9 und die Veretherung bei einem pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 erfolgt.
15. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet dass im ersten Reaktionsschritt die Methylolierung und die Veretherung gleichzeitig erfolgen.
20. Direktsyntheseeverfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt bei einem pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 erfolgt.
25. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt in Gegenwart von sauren oder einer Mischung von sauren und basischen Ionenaustauschern erfolgt.
30. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Reaktionsschritt eine Reaktionstemperatur von 70 bis 160°C, insbesondere zwischen 95 und 100 °C eingestellt wird.
11. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt mit einem Molverhältnis

Melamin/Formaldehyd zwischen 1 : 2,0 und 1 : 4,0 durchgeführt wird.

12. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
5 das nach der Verdampfung erhaltene aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat eine Konzentration von 95 bis 99 Gew-% aufweist.

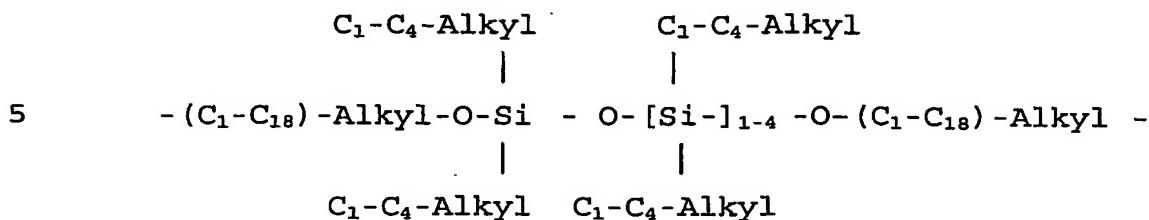
13. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
10 die Verdampfung der niedermolekularen Komponenten zweistufig erfolgt.

14. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Diol vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis
15 20000 oder eine Mischung von mindestens zwei Diolen vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 eingesetzt werden, wobei der Substituent R eine der folgendem Strukturen aufweisen kann

C₂-C₁₈-Alkylen,

20 -CH(CH₃) -CH₂-O- (C₂-C₁₂) -Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃) -, -CH(CH₃) -CH₂-O- (C₂-C₁₂) -Arylen-O-CH₂-CH(CH₃) -, - (CH₂- CH₂- CH₂- CH₂- CO-) _x - (CH₂-CHR) _y -
- [CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂] _n -, - [CH₂-CH(CH₃) -O-CH₂-CH(CH₃)] _n -,
- [-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-] _n -, - [(CH₂)₂₋₈-O-CO- (C₆-C₁₄) -Arylen-CO-O- (CH₂)₂₋₈-] _n -,
- [(CH₂)₂₋₈-O-CO- (C₂-C₁₂) -Alkylen-CO-O- (CH₂)₂₋₈-] _n -,
wobei n = 1 bis 200; x= 5 bis 15;

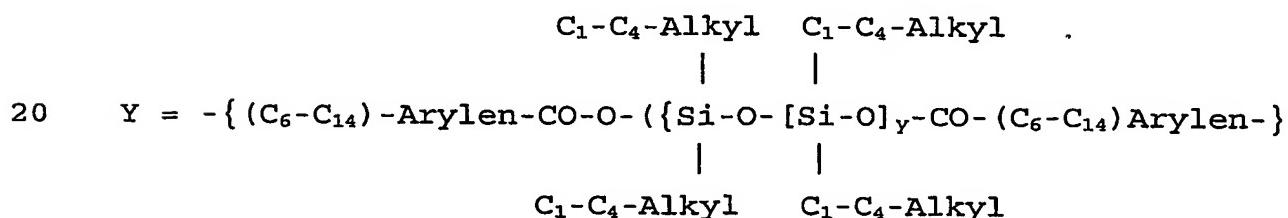
-Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



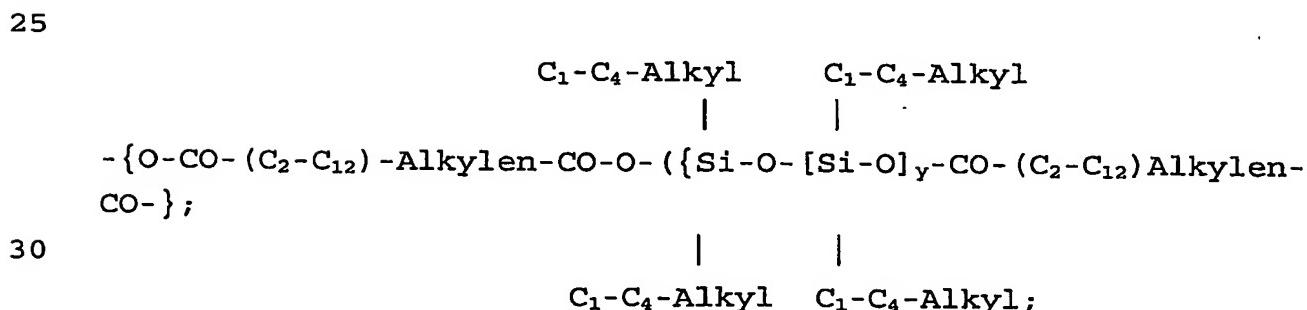
-Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs

10 $[(X)_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-}(X)_r]$,
 bei denen

15 $X = \{(CH_2)_{2-8}\text{-O-CO-(C}_6\text{-C}_{14})\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\}$
 oder
 $-\{(CH_2)_{2-8}\text{-O-CO-(C}_2\text{-C}_{12})\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\};$

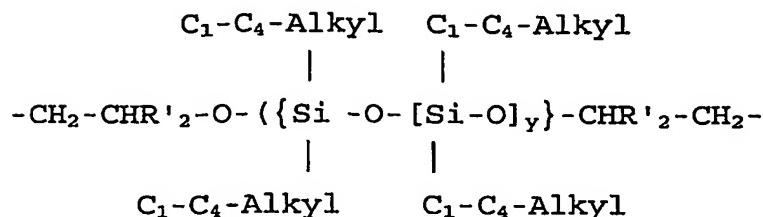


oder



wobei $r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $\text{R}'_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

10

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-($\text{C}_2\text{-C}_4$)alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

15 - Phenolethersequenzen auf Basis zweiseitiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

- ($\text{C}_2\text{-C}_8$)Alkylen-O- ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$) -Arylen-O- ($\text{C}_2\text{-C}_8$) -Alkylen-Sequenzen

bedeutet.

15. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der
 20 vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die veretherten Melaminharzkondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren sind.

25

16. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heisst vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heisst vor dem zweiten Reaktionsschritt dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.

17. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kneter als ein sich mindestens teilweise selbst reinigender, kontinuierlich arbeitender Extruder mit

5 Vakuumentgasung ausgebildet ist.

18. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Kneter ein Doppelschneckenextruder mit Entgasungszonen verwendet wird.

10

19. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im kontinuierlichen Kneter zusätzlich bis zu 75 Massen-% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive

15 Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf die veretherten Melaminharzkondensate, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe eingearbeitet werden.

20. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt in einem Rührkessel oder einem 25 kontinuierlichen Reaktor ausgeführt wird.

21. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durch 30 geführt wird.

22. Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharzkondensate frei von an die Triazinringe des 35 Melaminharzkondensats gebundenen Hydroxymethylenaminogruppen

und Triazinringe verknüpfenden -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind,

23. Verwendung von veretherten Melaminharzkondensaten, hergestellt nach einem Direktsyntheseeverfahren gemäß

- 5 mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen, oder zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv,
- 10 Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern.

24. Melaminharzerzeugnisse, hergestellt durch ein mit einem Direktsyntheseeverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22 veretherten Melaminharzkondensat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G12/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/40564 A (BOERNER FRANK ; RAFLER GERALD (DE); BONATZ ECKHARD (DE); FRAUNHOFER) 23 May 2002 (2002-05-23) claims 1-13; examples 1-4	1-6, 9, 11, 17-21, 23, 24

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

olde Scheper, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14454

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0240564	A 23-05-2002	DE	10056398 A1	29-05-2002
		AU	1601002 A	27-05-2002
		WO	0240564 A1	23-05-2002
		EP	1339767 A1	03-09-2003
		US	2004024131 A1	05-02-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14454

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G12/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/40564 A (BOERNER FRANK ; RAFLER GERALD (DE); BONATZ ECKHARD (DE); FRAUNHOFER) 23. Mai 2002 (2002-05-23) Ansprüche 1-13; Beispiele 1-4	1-6, 9, 11, 17-21, 23, 24

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

27. April 2004

07/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Palenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

olde Scheper, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14454

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0240564	A 23-05-2002	DE 10056398 A1	29-05-2002
		AU 1601002 A	27-05-2002
		WO 0240564 A1	23-05-2002
		EP 1339767 A1	03-09-2003
		US 2004024131 A1	05-02-2004